

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen trägt

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, umfassend die Schritte

10

- a) Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionellen Gruppen enthaltenden Verbindung gemäß a1) erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, in Gegenwart eines als Katalysator für diese Addition geeigneten, bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung gemäß a3) unter Erhalt einer Mischung, enthaltend
  - a1) eine durch einfache Addition der genannten zwei terminalen Olefine erhaltene Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt,
  - a2) eine durch mehrfache Addition der genannten zwei terminalen Olefine erhaltene Verbindung und
  - a3) die als Katalysator für diese Addition geeignete, bezüglich der Reaktionsmischung homogene Verbindung

25

- b) Destillation der in Schritt a) erhaltenen Mischung unter Erhalt
  - b1) der durch einfache Addition der genannten zwei terminalen Olefine erhaltenen Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, als Kopfprodukt und
  - b2) einer Mischung enthaltend
    - b2a) durch einfache Addition der genannten zwei terminalen Olefine erhaltene Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt,
    - b2b) eine durch mehrfache Addition der genannten zwei terminalen Olefine erhaltene Verbindung und
    - b2c) die als Katalysator für diese Addition geeignete, bezüglich der Reaktionsmischung homogene Verbindung,

## 2

c) Auftrennung der gesamten in Schritt b2) erhaltenen Mischung oder eines Teils davon mittels einer semipermeablen Membran unter Erhalt eines Permeats und eines Retentats derart, daß das Gewichts-Verhältnis der Komponente b2b) zur Komponente b2c) in der Schritt c) zugeführten Mischung b2) kleiner ist als im Retentat,

d) das in Schritt c) erhaltene Permeat teilweise oder vollständig in Schritt a) zurückführt

10 und

e) den nicht gemäß c) aufgetrennten Teil der in Schritt b2) erhaltenen Mischung teilweise oder vollständig in Schritt a) zurückführt.

15 Zahlreiche Verbindungen, die zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, tragen, haben eine große technische Bedeutung.

20 So stellen beispielsweise Adipinsäure oder deren Derivate wichtige Ausgangsverbindungen zur Herstellung technisch bedeutsamer Polymere, wie Polyamid 6 oder Polyamid 66, dar.

25 Solche Verbindungen können beispielsweise erhalten werden durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen.

30 So kann Hexendisäurediester durch Additon von Acrylsäureester in Gegenwart entsprechender Katalysatorsysteme, insbesondere homogener, Rhodium enthaltender Katalysatorsysteme, hergestellt werden, wie dies beispielsweise in J. Organomet. Chem. 1987, 320, C56, US 4,451,665, FR 2,524,341, US 4,889,949, Organometallics, 1986, 5, 1752, J. Mol. Catal. 1993, 85, 149, US 4,594,447, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27, 185, US 3,013,066, US, 4,638,084, EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 35 2777-2779, JACS 1994, 116, 8038-8060 beschrieben ist.

40 Bei einer solchen Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, werden monoolefinisch ungesättigte Verbindungen erhalten, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig von-

einander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe tragen. Durch Hydrierung können aus solchen monoolefinisch ungesättigten Verbindungen die entsprechenden gesättigten Verbindungen erhalten werden.

5

Für ein technisch durchführbares und wirtschaftliches Verfahren ist es wünschenswert, die Herstellung von Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, tragen, kontinuierlich durchführen zu können. Solche Verfahren sind aus dem Stand der Technik nicht bekannt.

10

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die kontinuierliche Herstellung einer Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

15

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

20

Die im Sinne der vorliegenden Erfindung als Katalysator bezeichneten Strukturen beziehen sich auf die Verbindungen, die als Katalysator eingesetzt werden; die Strukturen der unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen katalytisch aktiven Spezies können sich hiervon unterscheiden, werden aber von dem genannten Begriff „Katalysator“ mit umfasst.

25

Erfindungsgemäß erhält man gemäß Schritt a) durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionellen Gruppen enthaltenden Verbindung gemäß a1) erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, in Gegenwart einer als Katalysator für diese Addition geeigneten, bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung gemäß a3) eine Mischung, enthaltend

30

- a1) eine durch einfache Addition der genannten zwei terminalen Olefine erhaltene Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt,
- a2) eine durch mehrfache Addition der genannten zwei terminalen Olefine erhaltene Verbindung und
- a3) die als Katalysator für diese Addition geeignete, bezüglich der Reaktionsmischung homogene Verbindung.

35

40

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer Verbindung a1) eine einzige solche Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen verstanden.

5 Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer Verbindung a2) eine einzige solche Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen verstanden.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer Verbindung a3) eine einzige solche Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen verstanden.

10 Vorteilhaft kann man als terminale Olefine zwei gleiche oder unterschiedliche, vorzugsweise gleiche, Olefine einsetzen, die unabhängig voneinander die Formel  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}^1$  aufweisen, in der R<sup>1</sup> für eine Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe oder Carbonsäureamidgruppe, vorzugsweise Carbonsäureestergruppe  
15 oder Nitrilgruppe, steht.

20 Im Falle der Carbonsäureestergruppe kommen vorteilhaft Ester von aliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Alkoholen, insbesondere aliphatischen Alkoholen in Betracht. Als aliphatische Alkohole können vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanole, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanole, wie Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, t-Butanol, besonders bevorzugt Methanol eingesetzt werden.

25 Die Carbonsäureamidgruppen können N- oder N,N-substituiert sein, wobei die N,N-Substitution gleich oder unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein kann. Als Substituenten können vorzugsweise aliphatische, aromatische oder heteroaromatische Substituenten in Betracht, insbesondere aliphatische Substituenten, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyreste, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, besonders bevorzugt Methyl eingesetzt werden.

30 In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man als terminales Olefin mit funktioneller Gruppe Acrylsäure oder deren Ester einsetzen. Die Herstellung von Acrylsäure, beispielsweise durch Gasphasenoxidation von Propen oder Propan in Gegenwart heterogener Katalysatoren, und die Herstellung von Acrylsäureestern, beispielsweise durch Veresterung von Acrylsäure mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart homogener Katalysatoren, wie p-Toluolsulfonsäure, sind an sich bekannt.  
35

40 Üblicherweise werden Acrylsäure bei der Lagerung oder der Verarbeitung ein oder mehrere Stabilisatoren zugesetzt, die beispielsweise die Polymerisation oder die Zersetzung der Acrylsäure vermeiden oder reduzieren, wie p-Methoxy-Phenol oder 4-Hydroxy-2,2,4,4-tetramethyl-piperidin-N-oxid („4-Hydroxy-TEMPO“).

Solche Stabilisatoren können vor dem Einsatz der Acrylsäure oder deren Ester in dem Additionsschritt teilweise oder vollständig entfernt werden. Die Entfernung des Stabilisators kann nach an sich bekannten Verfahren, wie Destillation, Extraktion oder Kristallisation, erfolgen.

Solche Stabilisatoren können in der Acrylsäure oder deren Ester in der zuvor eingesetzten Menge verbleiben.

10 Solche Stabilisatoren können der Acrylsäure oder deren Ester vor der Additionsreaktion zugesetzt werden.

Setzt man unterschiedliche Olefine ein, so werden bei der Addition üblicherweise Mischungen der verschiedenen möglichen Additionsprodukte erhalten.

15 Setzt man ein Olefin ein, so wird bei der Addition, die in diesem Fall üblicherweise als Dimerisierung bezeichnet wird, ein Additionsprodukt erhalten. Aus wirtschaftlichen Gründen ist diese Alternative meist bevorzugt.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, Hexendisäurediester, insbesondere Hexendisäuredimethylester, in Betracht unter Erhalt von Adipinsäurediester, insbesondere 25 Adipinsäuredimethylester, durch Hydrierung.

Aus Adipinsäurediester, insbesondere Adipinsäuredimethylester kann Adipinsäure durch Spaltung der Estergruppe erhalten werden. Hierzu kommen an sich bekannte Verfahren zur Spaltung von Estern in Betracht.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, Butendinitril in Betracht unter Erhalt von 35 Adipodinitril durch Hydrierung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, 5-Cyanopentensäureester, insbesonde- 40 re-

re 5-Cyanopentensäuremethylester, in Betracht unter Erhalt von 5-Cyanovaleriansäureester, insbesondere 5-Cyanovaleriansäuremethylester, durch Hydrierung.

5 Die genannte Addition zweier terminaler Olefine unter Erhalt der Mischung gemäß Schritt a) kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in J. Organomet. Chem. 1987, 320, C56, US 4,451,665, FR 2,524,341, US 4,889,949, Organometallics, 1986, 5, 1752, J. Mol. Catal. 1993, 85, 149, US 4,594,447, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27, 185, US 3,013,066, US, 4,638,084, EP-A-475 386,

10 JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS 1994, 116, 8038-8060 beschrieben sind.

Die Additionsreaktion kann teilweise oder vollständig erfolgen. Demgemäß kann bei teilweisem Umsatz die Reaktionsmischung nicht umgesetztes Olefin enthalten.

15 Die Additionsreaktion kann vorteilhaft in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt werden. Dabei hat sich ein Wasserstoffdruck im Bereich von 0,1 bis 1 MPa als vorteilhaft erwiesen.

20 Die Addition kann vorteilhaft in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel, vorzugsweise Rhodium enthält, als Katalysator durchgeführt werden.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform kann die in Schritt a) erhaltene Mischung zwischen den Schritten a) und b) hydriert werden unter Erhalt einer gesättigten Verbindung.

Die Hydrierung kann vorteilhaft in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung heterogenen Substanz als Katalysator durchgeführt werden.

30 Als heterogene Katalysatoren kommen vorzugsweise solche in Betracht, die als katalytische aktive Komponente ein Edelmetall der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente, wie Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin, Nickel, Cobalt, Kupfer, vorzugsweise Palladium, enthalten.

35 Diese Metalle können in ungeträgerter Form, beispielsweise als Suspensionskatalysatoren, vorzugsweise im Falle von Nickel oder Cobalt eingesetzt werden.

40 Diese Metalle können in geträgerter Form, beispielsweise auf Aktivkohle, Metalloxide, Übergangsmetalloxide, insbesondere Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, vorzugsweise als Festbettkatalysatoren, eingesetzt werden.

Die Hydrierung kann vorteilhaft in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel, vorzugsweise Rhodium enthält, als Katalysator durchgeführt werden.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform kann Schritt a) in Gegenwart der gleichen, bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator durchgeführt werden wie diese Hydrierung der gemäß Schritt a) erhaltenen Mischung.

10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann man diese Hydrierung der gemäß Schritt a) erhaltenen Mischung durchführen ohne eine Abtrennung oder Abreicherung der in Schritt a) eingesetzten homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung.

15

Diese Verfahrensweise stellt gegenüber dem Stand der Technik einen großen Vorteil dar, da eine Aufarbeitung des bei der genannten Additionsreaktion erhaltenen Reaktionsaustrags entfällt. In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform kann die in Schritt a) erhaltene Mischung ohne Aufarbeitungsschritt in diese Hydrierung überführt werden.

20

Dies kann beispielsweise durch Überführung der in Schritt a) erhaltenen Mischung aus der Reaktionsapparatur in eine weitere, für die Hydrierung vorgesehene Apparatur erfolgen, also durch eine räumliche Trennung von Schritt a) und Hydrierung. So kann beispielsweise Schritt a) in einem Reaktor, wie einem Rührkessel, einer Rührkesselkaskade, oder einem Strömungsrohr oder in einer Kombination einer dieser Reaktorarten mit einem weiteren für die Hydrierung geeigneten Reaktor durchgeführt werden.

25

Dies kann beispielsweise erfolgen, indem man Schritt a) und Hydrierung nacheinander in dem gleichen Apparat durchführt, also durch eine zeitliche Trennung von Schritt a) und Hydrierung.

Vorzugsweise kann man die Addition gemäß Schritt a) oder die Hydrierung oder beides in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung der Formel  $[L^1RhL^2L^3R]^+X^-$  als Katalysator durchführen, worin

30

$L^1$  ein anionischer Pentahapto-Ligand, vorzugsweise Pentamethylcyclopentadienyl, ist;

$L^2$  für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;

$L^3$  für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;

35

R ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus H, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl- und C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkyl-Liganden

X<sup>-</sup> für ein nichtkoordinierendes Anion steht vorzugsweise für eine solches aus der Gruppe bestehend aus BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, B(perfluorphenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>, B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>, Al(OR<sup>F</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup> wobei R<sup>F</sup> für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste, insbesondere für Perflour-isopropyl oder Perfluor-tert.-butyl, steht; und

und worin zwei oder drei von L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> und R gegebenenfalls verbunden sind.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform können L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>Me, P(OMe)<sub>3</sub> und MeO<sub>2</sub>C-(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)-CO<sub>2</sub>Me.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> miteinander verbunden sein. In diesem Fall können L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> zusammen insbesondere Acrylnitril oder 5-Cyanopentensäureester darstellen.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können L<sup>2</sup> und R miteinander verbunden sein. In diesem Fall können L<sup>2</sup> und R zusammen insbesondere -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me darstellen.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> und R miteinander verbunden sein. In diesem Fall können L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> und R zusammen insbesondere MeO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH)-CO<sub>2</sub>Me darstellen.

30 In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform kann man die Addition gemäß Schritt a) oder die Hydrierung oder beides durchführen in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

[Cp\*Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>,

[Cp\*Rh(P(OMe)<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>Me)(Me)]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>,

[Cp\*Rh(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me)(P(OMe)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>,

35 [Cp\*Rh(MeO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH)-CO<sub>2</sub>Me)]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>,

[Cp\*Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,

[Cp\*Rh(P(OMe)<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>Me)(Me)]<sup>+</sup> B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,

[Cp\*Rh(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me)(P(OMe)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,

[Cp\*Rh(MeO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH)-CO<sub>2</sub>Me)]<sup>+</sup> B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,

40 [Cp\*Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> B(perfluorphenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,

[Cp<sup>\*</sup>Rh(P(OMe)<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>Me)(Me)]<sup>+</sup> B(perfluorphenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp<sup>\*</sup>Rh(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me)(P(OMe)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> B(perfluorphenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup> und  
 [Cp<sup>\*</sup>Rh(MeO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH-)-(CH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>Me)]<sup>+</sup> B(perfluorphenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>

[Cp<sup>\*</sup>Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> Al(OR<sup>F</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup>,

5 [Cp<sup>\*</sup>Rh(P(OMe)<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>Me)(Me)]<sup>+</sup> Al(OR<sup>F</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp<sup>\*</sup>Rh(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me)(P(OMe)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> Al(OR<sup>F</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup> und  
 [Cp<sup>\*</sup>Rh(MeO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -(CH-)-(CH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>Me)]<sup>+</sup> Al(OR<sup>F</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup>,

wobei R<sup>F</sup> für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder perfluorierte aliphatische  
 10 oder aromatische Reste, insbesondere für Perfluor-iso-propyl oder Perfluor-tert.-butyl  
 steht.

Solche Katalysatoren und ihre Herstellung kann nach an sich bekannten Verfahren  
 erfolgen, wie sie beispielsweise in EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS  
 15 1994, 116, 8038-8060 beschrieben sind.

Die Hydrierung kann derart durchgeführt werden, daß die monoolefinisch ungesättigte  
 Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander aus-  
 gewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäu-  
 20 reestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung unter  
 Erhalt der genannten funktionellen Gruppen umgesetzt wird. Diese Hydrierung kann  
 vorteilhaft bei einem Wasserstoff-Partialdruck im Bereich von 0,01 bis 20 MPa durch-  
 geführt werden. Bei der Hydrierung hat sich eine durchschnittliche mittlere Verweilzeit  
 der monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Grup-  
 25 pen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe,  
 Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, im Be-  
 reich von 0,1 bis 100 Stunden als vorteilhaft erwiesen. Weiterhin kommt für die Hydrie-  
 rung vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 30°C bis 160°C in Betracht.

30 Die Hydrierung kann derart durchgeführt werden, daß die monoolefinisch ungesättigten  
 Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander aus-  
 gewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäu-  
 reestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung unter  
 Hydrierung mindestens einer, vorzugsweise aller der genannten funktionellen Gruppen,  
 35 besonders bevorzugt einer oder mehrerer Gruppen, ausgewählt aus Carbonsäu-  
 regruppe und Carbonsäureestergruppe, insbesondere Carbonsäureestergruppe, um-  
 gesetzt wird, insbesondere unter Umwandlung der genannten Gruppe oder Gruppen in  
 eine oder mehrere Gruppen der Struktur -CH<sub>2</sub>OH. Diese Hydrierung kann vorteilhaft  
 bei einem Wasserstoff-Partialdruck im Bereich von 10 bis 30 MPa durchgeführt wer-  
 40 den. Bei der Hydrierung hat sich eine durchschnittliche mittlere Verweilzeit der monoo-

## 10

olefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, im Bereich von 0,1 bis 100 Stunden als vorteilhaft erwiesen. Weiterhin kommt für die Hydrierung vor-

5 zugswise eine Temperatur im Bereich von 200°C bis 350°C in Betracht.

Die Vorteile der Hydrierung zwischen den Schritten a) und b) kommen besonders zum Tragen, wenn man mindestens 0,5 %, vorzugsweise mindestens 1 %, insbesondere

mindestens 5 % der eingesetzten monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die min-

10 destens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung, die die gleichen min-

destens zwei funktionellen Gruppen trägt, hydriert.

15 Erfindungsgemäß führt man die in Schritt a) erhaltene Mischung, gegebenenfalls nach einer Hydrierung zwischen den Schritten a) und b), einem Schritt b) zu, in dem man die Mischung destilliert unter Erhalt

20 b1) der durch einfache Addition der genannten zwei terminalen Olefine erhaltenen Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, als Kopfprodukt und

b2) einer Mischung enthaltend

25 b2a) durch einfache Addition der genannten zwei terminalen Olefine erhaltene Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt,

b2b) eine durch mehrfache Addition der genannten zwei terminalen Olefine erhaltene Verbindung und

30 b2c) die als Katalysator für diese Addition geeignete, bezüglich der Reaktionsmis-

schung homogene Verbindung.

Die Destillation gemäß Schritt b) kann man vorteilhaft bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 50 bis 200°C, vorzugsweise 60 bis 160°C, insbesondere 70 bis 150°C

35 durchführen.

Hierbei kommen Drücke, gemessen im Sumpf der Destillationsvorrichtung, im Bereich von 0,05 bis 50 kPa, vorzugsweise 0,1 bis 10 kPa, insbesondere 0,2 bis 6 kPa in Be-

tracht.

Dabei haben sich durchschnittliche mittlere Verweilzeiten im Bereich von 1 bis 45 Minuten, vorzugsweise 5 bis 35 Minuten, insbesondere 10 bis 25 Minuten als vorteilhaft erwiesen.

5 Für die Destillation kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen, Füllkörperkolonnen, Dualflowbodenkolonnen, Ventilbodenkolonnen oder einstufige Verdampfer, wie Fallfilmverdampfer,

10 Dünnschichtverdampfer oder Flashverdampfer.

Die Destillation kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Apparaturen, vorteilhaft einer einzigen Apparatur durchführen.

15 Die als Kopfprodukt b1) erhaltene Komponente kann, wenn gewünscht, nach an sich bekannten Verfahren aufgearbeitet oder weiterverarbeitet werden.

Wurde als Kopfprodukt eine ungesättigte Verbindung erhalten, so kann diese nach an sich bekannten Verfahren zu einer gesättigten Verbindung hydriert werden. So kann beispielsweise eine ungesättigte Dicarbonsäure oder deren Ester, wie Diester, beispielsweise Butendicarbonsäure oder deren Mono- oder Diester, zu der entsprechenden gesättigten Dicarbonsäure oder deren Ester, wie Diester, beispielsweise Adipinsäure oder deren Mono- oder Diester, oder zu dem entsprechenden, insbesondere gesättigten Alkohol, beispielsweise Hexan-1,6-diol, umgesetzt werden.

25 Wurde als Kopfprodukt b1) ein Diester, wie Adipinsäurediester oder Butendicarbonsäurediester, erhalten, so kann dieser beispielsweise vorteilhaft mit einer terminal ungesättigten Carbonsäure, wie Acrylsäure, umgesetzt werden unter Erhalt einer Dicarbonsäure, wie Butendicarbonsäure oder Adipinsäure, und dem entsprechenden Ester der terminal ungesättigten Carbonsäure. Solche Verfahren sind beispielsweise in der deutschen Anmeldung 10240781.9 beschrieben.

Erfindungsgemäß erfolgt in Schritt c) eine Auftrennung der in Schritt b2) erhaltenen Mischung mittels einer semipermeablen Membran unter Erhalt eines Permeats und eines Retentats, derart, daß das Gewichts-Verhältnis der Komponente b2b) zur Komponente b2c) in der Schritt c) zugeführten Mischung b2) kleiner ist als im Retentat.

Als semipermeable Membranen kommen vorzugsweise solche in Betracht, die für Komponente b2c) eine höhere Durchlässigkeit aufweisen als für Komponente b2b).

## 12

Weiterhin kommen als semipermeable Membranen vorzugsweise solche in Betracht, die für Komponente b2a) eine höhere Durchlässigkeit aufweisen als für Komponente b2b).

5 Eine Trennschicht der semipermeablen Membranen kann eines oder mehrere organische oder anorganische Materialien enthalten, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organisches Polymer, keramische Materialien, Metalle und Kohlenstoff oder deren Kombinationen. Sie sollten bei der Filtrationstemperatur im Feedmedium stabil sein.

10 Als Keramik kommen vorzugsweise alpha-Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Titandioxid, Siliziumcarbid oder gemischte keramische Werkstoffe in Betracht.

15 Als organisches Polymer kann man vorteilhaft Polypropylen, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidendifluorid, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyetherketon, Polyamid, Polyimid, Polyacrylnitril, Regeneratcellulose oder Silikon einsetzen.

Aus mechanischen Gründen sind die Trennschichten in der Regel auf einer ein- oder mehrschichtigen porösen Unterstruktur aus dem gleichen oder einem anderen Material wie die Trennschicht aufgebracht. Die Unterschicht ist im allgemeinen grobporiger als die Trennschicht. Beispiele für vorteilhafte Materialkombinationen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Trennschicht	Unterschicht
Metall	Metall
Keramik	Metall, Keramik oder Kohlenstoff
Polymer	Polymer, Metall, Keramik oder Keramik auf Metall
Kohlenstoff	Kohlenstoff, Metall oder Keramik

25 Die mittlere durchschnittliche Porengröße der Membran sollte vorteilhaft im Bereich von 0,9 bis 50 nm, insbesondere 3 bis 20 nm im Falle von anorganischen Membranen betragen. Die Trengrenzen sollten bevorzugt im Bereich von 500 bis 100000 Dalton, insbesondere im Bereich von 2000 bis 40000 Dalton im Falle von organischen Membranen liegen.

30 Die Membranen können in verschiedenen Geometrien, wie Flach-, Rohr-, Multikanal-element-, Kapillar- oder Wickelgeometrie, eingesetzt werden, für die entsprechende Druckgehäuse, die eine Trennung zwischen Retentat und Permeat erlauben, verfügbar sind.

35

Die optimalen transmembranen Drücke sind im wesentlichen abhängig vom Durchmesser der Membranporen, den hydrodynamischen Bedingungen, die die Deckschichtaufbau beeinflussen, und der mechanischen Stabilität der Membran bei der Filtrationstemperatur.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform kann der transmembrane Druck im Bereich von 0,02 bis 10 MPa, insbesondere 0,1 bis 6 MPa betragen.

Das Verhältnis des Drucks auf der Retentatseite zu dem Druck auf der Permeateseite  
10 der Membran kann vorzugsweise im Bereich von 2 bis 100 liegen.

Auf der Retentatseite kann man vorteilhaft einen Druck im Bereich von 0,1 bis 10 MPa anwenden.

15 Auf der Permeatseite kann man vorteilhaft einen Druck im Bereich von 1 bis 1000 kPa anwenden.

Die Membrantrennung kann insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 150°C durchgeführt werden.

20

Um einen nennenswerten Aufbau aus einer Deckschicht aus Komponente b) zu vermeiden, der zu einer deutlichen Abnahme des Permeatflusses führt, haben sich Umpumpen, mechanische Bewegung der Membran oder Rühraggregate zwischen den Membranen als nützlich erwiesen, insbesondere zur Erzeugung einer Relativgeschwindigkeit zwischen Membran und Suspension im Bereich von 0,1 bis 10 m/s.

25

Die Permeatflüsse sollten vorteilhaft im Bereich von 1 bis 50 kg/m<sup>2</sup>/h liegen.

Die Membrantrennung kann kontinuierlich erfolgen, beispielsweise durch einmaligen Durchgang durch eine oder mehrere nacheinandergeschaltete Membran-Trennstufen.  
30

Die Membrantrennung kann diskontinuierlich erfolgen, beispielsweise durch mehrmaligen Durchgang durch die Membranmodule.

35 Bei der Membrantrennung können Hilfsstoffe eingesetzt werden. Hierbei hat sich bevorzugt der Einsatz von Komponente a) oder b1) als vorteilhaft erwiesen, insbesondere in dem Umfang, in dem Komponente a) oder b1) als Permeat abgezogen wird.

Aus dem Retentat kann dann Komponente a) oder b1) durch an sich bekannte Verfahren, beispielsweise durch Destillation, Extraktion, Membrantrennung, vorzugsweise durch Destillation, abgetrennt werden.

5 Hierzu kommen die bereits für Schritt b) beschriebenen Parameter und Apparaturen in Betracht.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann das in dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Permeat teilweise oder vollständig in Schritt a) zurückgeführt werden.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die in der Destillation erfindungsgemäß erhaltene Mischung b2) ganz oder teilweise der erfindungsgemäßen Membrantrennung zugeführt werden. Der demgemäß anfallende Teilstrom, der nicht der erfindungsgemäßen Membrantrennung zugeführt wird, kann teilweise oder ganz, bevorzugt ganz, in Schritt a) zurückgeführt werden.

15

#### Beispiele

#### Definitionen

20 Transmembrandruck:  
$$\text{TMP} = ((P_{\text{Moduleingang}} + P_{\text{Modulausgang}})/2) - P_{\text{Permeat}}$$

25 Losungsmittelaustauschkoeffizient bei der Diafiltration:  
$$\text{MA} = \text{Diafiltrermittelzugabe (kg)} / \text{Anlageninhalt (kg)}$$

#### Beispiel 1

Dimerisierung eines funktionalisierten Olefins, die destillative Abtrennung des homogenen Katalysators und die Abtrennung von Hochsiedern durch Membrantrennung

30 Ein gerührter Glasautoklav mit einem Innenvolumen von 750 mL und ein gerührter Glasautoklav mit einem Innenvolumen von 400 mL sind als Reaktoren R1 bzw. R2 in Reihe geschaltet. Mit Hilfe einer Pumpe P1 wird dem ersten Autoklaven MA als Edukt zugeführt. Die Zuführung erfolgt über ein Tauchrohr in den Flüssigkeitsraum des R1.

35 Ebenfalls über diese Leitung wird Wasserstoff gasförmig über einen Massendurchflussregler F1 eingeleitet. Der Stand des R1 wird über ein zweites Tauchrohr eingestellt, das als Überlauf zu R2 dient. In die Überlaufleitung zum R2 wird ebenfalls gasförmiger Wasserstoff über einen Massendurchflussregler F2 dosiert. Der Zulauf zu R2 wird ebenfalls über ein Tauchrohr in R2 eingetragen und über ein weiteres Tauchrohr der

40 Austrag aus R2 über ein Druckregulierventil der Fa. Reco in einen Dünnschichtver-

dampfer mit einer Verdampferfläche von 0,046 m<sup>2</sup> geführt. Der Verdampfer wird über eine Vakuumstation auf einen vorgegebenen Druck eingestellt. Der Verdampfer wird mit einem Ölbad W1 beheizt. Über die Temperatur in W1 wird der Stand im Ablaufgefäß des Dünnschichtverdampfers geregelt. Aus diesem Gefäß fördert eine Pumpe P2 5 einen Kreislaufstrom über den Verdampfer und eine weitere Pumpe P3 aus diesem Kreislauf einen Rückführungsstrom in den Reaktor R1, der ebenfalls über das Tauchrohr eingeleitet wird, über das auch der MA-Zulauf dosiert wird. Die Pumpen P1 und P3 fördern jeweils die gleichen Volumina pro Zeit. Der Brüdenstrom des Verdampfers wird 10 über einen Intensivkühler geführt und dort kondensiert. Das Kondensat wird anschließend gesammelt (Austrag). Die unter diesen Bedingungen nicht kondensierten Bestandteile werden einer Kondensation bei Normaldruck unterworfen und in einer Kühlzelle gesammelt.

Betrieb der kontinuierlichen Dimerisierung und Katalysatorabtrennung:

15 Zu Versuchsbeginn werden die Reaktoren mit einer Lösung gefüllt, die Cp<sup>+</sup>Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und eine stöchiometrische Menge HBAr<sup>F</sup><sub>4</sub> sowie 250 ppm PTZ in HDME enthält. Zur Erreichung einer gleichmäßigen Durchmischung wird der Reaktionsansatz zunächst bei Raumtemperatur für ca. 20 h im Kreis gefahren. Danach wird der Dünnschichtverdampfer auf eine Starttemperatur von 100°C vorgeheizt. Dann werden der Wasserstoffstrom und der MA-Zulauf (120 ml/h, enthält 100 Gew.-ppm PTZ) gestartet, die Reaktoren auf 70°C geheizt und der Verdampfer wird im Vakuum betrieben.

20 Im stabilen Zustand wird für den R1 eine Rhodium-Konzentration von 190 ppm bestimmt. In einem repräsentativen Bilanzzeitraum von 18 h werden folgende Ergebnisse erhalten:

Feed: 2264 g  
Kühlzelle: 222 g (81 % MA)  
Austrag: 2036 g (95 % ungesättigte lineare Diester, 4 % MA, ca. 0.5 % DMA)

25 Nach einer Reihe von Bilanzen steigt der Anteil von Hochsiedern im Katalysatorkreislauf. Daher wird ein Teil des Rückführstromes ausgeschleust und mit MA auf ein Gesamtgewicht von 3002,6 g verdünnt. Die Zusammensetzung dieser Lösung ist wie folgt gekennzeichnet:

30 Rh: 16 ppm  
Hochsieder: 65 g/kg (Rückstandsbestimmung: Verdampfung im Vak. bei 250°C)

35 Die Lösung wird einer kontinuierlichen Membranfiltration unterworfen, die in Beispiel 4 näher beschrieben wird.

Das MA und Rhodium-Katalysator enthaltende Permeat aus Beispiel 4 konnte direkt als Feed in der kontinuierlichen Anlage zur Dimerisierung eingesetzt werden und somit eine Rückführung des Katalysators bei gleichzeitiger Abtrennung des Polymers erreicht  
5 werden.

### Beispiel 2

Dimerisierung eines funktionalisierten Olefins mit der Hydrierung der C-C-Doppelbindung des Produktes mit einem Rhodium-haltigen Katalysator sowie destillative Ab-  
10 trennung des homogenen Katalysators und die Abtrennung von Hochsiedern durch Membrantrennung

Es wird eine Laborapparatur wie in Beispiel 1 beschrieben verwendet. Lediglich wird der Feed nicht in R1 dosiert, sondern in R2.

15 Zu Versuchsbeginn werden die Reaktoren mit einer Lösung gefüllt, die  $Cp^*Rh(C_2H_4)_2$  und eine stöchiometrische Menge  $HBAr^F_4$  sowie 250 ppm PTZ in HDME enthält. Zur Erreichung einer gleichmäßigen Durchmischung wird der Reaktionsansatz zunächst bei Raumtemperatur für ca. 20 h im Kreis gefahren. Danach wird der Dünnschichtver-  
20 dampfer auf eine Starttemperatur von 100°C vorgeheizt. Dann werden der Wasser- stoffstrom und der MA-Zulauf (120 ml/h, enthält 100 Gew.-ppm PTZ) gestartet, die Re- aktoren auf 70°C geheizt und der Verdampfer wird im Vakuum betrieben. Der Wasser- stoff in diesem Beispiel enthält 50 ppm O<sub>2</sub>.

25 Nach mehreren Tagen ist ein stabiler Zustand erreicht. In einem repräsentativen Bi- lanzzeitraum von 18 h werden folgende Ergebnisse erhalten.

Rh-Konz. R1: 175 ppm  
Rh-Konz. R2: 110 ppm  
30 Feed: 725 g  
Kühlfalle: 383 g (99 % MA)  
Austrag: 284 g (63 % ungesättigte lineare Diester, 20 % DMA, 17 % MA)

35 Das gebildete Polymer kann wie in den Beispielen 3-5 beschrieben abgetrennt wer- den.

### Beispiele 3-5 (Membranfiltration)

Abtrennung des homogen gelösten Rhodium-Katalysators von hochsiedenden Verbin- dungen

Für die Versuche wurde eine thermostatisierbare Kreislaufapparatur mit einem minimalen hold up von 3 l eingesetzt.

In dem Kreislauf waren ein Vorratsbehälter, eine Pumpe zur Druckerzeugung und Überströmung der Membran, ein Wärmetauscher zur Haltung der Temperatur, ein

5 Membranmodul mit eingebauter keramischer Rohrmembran und ein Druckhalteventil integriert. Der Permeatablauf war drucklos. Über eine Standhaltung konnte der Hold up der Anlage konstant gehalten werden (Diafiltrationsmodus). Alle Vorlagen der Apparatur wurde mit Stickstoff inertisiert. Die eingesetzte keramische Rohrmembran (Hersteller:  
10 Inocermic GmbH) hatte einen Außendurchmesser von 10 mm, einen Innendurchmesser von 7 mm und eine Länge von 1000 mm. Der Stützkörper bestand aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und die innen aufgebrachte Trennschicht enthielt 5 nm Poren aus  $\text{TiO}_2$ . Die Membran wurde von innen angeströmt und das Permeat auf der Außenseite abgeführt.

15 Allgemeine Versuchsdurchführung

3 kg Destillationssumpf wurden in den Kreislaufbehälter eingetragen, dann bei geschlossenem Permeatabgang die Pumpe gestartet und der Druck vor der Membran, die Überströmung sowie die Temperatur auf Sollwert gebracht. Die Temperatur betrug

20  $40^\circ\text{C}$  und die Überströmung 4 m/s im Membranrohr. Dann wurde der Permeat-abgang geöffnet und die Nachführung des Diafiltriermediums aktiviert. Nach einer gewissen Permeatabnahme und der gleich großen Zufuhr von Diafiltriermedium wurde der Versuch abgebrochen. Dann wurden der Retentateinsatz, Retentataustrag und das Mischpermeat in Bezug auf den Hochsieder (Polymer) und Katalysator analysiert.

25 Die nachfolgende Tabelle enthält die Ergebnisse von kontinuierlich betriebenen Membranfiltrationen deren Parameter zuvor beschrieben wurden. Das Beispiel 4 beschreibt die Membranfiltration eines Teilstromes aus Beispiel 1.

30

**Tabelle 1:**  
Ergebnisse der Membranfiltrationen

Beispiel Nr.	TMP (bar)	Permeatfluss (kg/m <sup>2</sup> /h)	Retentateinsatz			Retentataustrag			Diafiltrier- medium	MA	Permeataustrag
			m (kg) (kg)	Polymer (%)	Rh (ppm)	Rh/Polymer (ppm/%)	m (kg) (kg)	Polymer (%)	Rh (ppm)	Rh/Polymer (ppm/%)	
3	5	13	3,2	1,0	360	360	3,2	1	55	55	HDME
4	5	15	3,6	6,5	16,0	2,46	3,6	6,5	3,5	0,54	Methylacrylat
5	1	18	3,0	4,8	100	20,8	3,0	4,8	85	17,7	Aceton

n.n. = nicht nachweisbar

## Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, umfassend die Schritte

- a) Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionellen Gruppen enthaltenden Verbindung gemäß a1) erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, in Gegenwart eines als Katalysator für diese Addition geeigneten, bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung gemäß a3) unter Erhalt einer Mischung, enthaltend
  - a1) eine durch einfache Addition der genannten zwei terminalen Olefine erhaltene Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt,
  - a2) eine durch mehrfache Addition der genannten zwei terminalen Olefine erhaltene Verbindung und
  - a3) die als Katalysator für diese Addition geeignete, bezüglich der Reaktionsmischung homogene Verbindung
- b) Destillation der in Schritt a) erhaltenen Mischung unter Erhalt
  - b1) der durch einfache Addition der genannten zwei terminalen Olefine erhaltenen Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, als Kopfprodukt und
  - b2) einer Mischung enthaltend
    - b2a) durch einfache Addition der genannten zwei terminalen Olefine erhaltene Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig von einander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt,
    - b2b) eine durch mehrfache Addition der genannten zwei terminalen Olefine erhaltene Verbindung und
    - b2c) die als Katalysator für diese Addition geeignete, bezüglich der Reaktionsmischung homogene Verbindung,
  - c) Auftrennung der gesamten in Schritt b2) erhaltenen Mischung oder eines Teils davon mittels einer semipermeablen Membran unter Erhalt eines Permeats und eines Retentats derart, daß das Gewichts-Verhältnis der

Komponente b2b) zur Komponente b2c) in der Schritt c) zugeführten Mischung b2) kleiner ist als im Retentat,

5 d) das in Schritt c) erhaltene Permeat teilweise oder vollständig in Schritt a) zurückführt

und

10 e) den nicht gemäß c) aufgetrennten Teil der in Schritt b2) erhaltenen Mischung teilweise oder vollständig in Schritt a) zurückführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man zwischen den Schritten a) und b) die Verbindung gemäß a1) in der in Schritt a) erhaltenen Mischung hydriert unter Erhalt einer gesättigten Verbindung.

15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man als terminale Olefine zwei Olefine einsetzt, die unabhängig voneinander die Formel  $H_2C=CHR^1$  aufweisen, in der  $R^1$  für eine Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, steht.

20 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, wobei man die Addition gemäß Schritt a) in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel enthält, als Katalysator durchführt.

25 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man die Addition gemäß Schritt a) in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator durchführt.

30 6. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 5, wobei man die Hydrierung zwischen den Schritten a) und b) in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel enthält, als Katalysator durchführt.

35 7. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 5, wobei man die Hydrierung zwischen den Schritten a) und b) in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium enthält, als Katalysator durchführt.

40 8. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 7, wobei man bei der Addition gemäß Schritt a) und der Hydrierung zwischen den Schritten a) und b) die gleiche Verbindung als Katalysator einsetzt.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man die Addition gemäß Schritt  
a) oder die Hydrierung oder beides in Gegenwart einer bezüglich der Reakti-  
onsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung der Formel  
5 [L<sup>1</sup>RhL<sup>2</sup>L<sup>3</sup>R]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> als Katalysator durchführt, worin

L<sup>1</sup> ein anionischer Pentahapto-Ligand ist;  
L<sup>2</sup> für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;  
L<sup>3</sup> für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;

10 R ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus H, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-  
Aryl- und C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkyl-Liganden  
X<sup>-</sup> für ein nichtkoordinierendes Anion steht;

und worin zwei oder drei von L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> und R gegebenenfalls verbunden sind.

15 10. Verfahren nach Anspruch 9, worin L<sup>1</sup> Pentamethylcyclopentadienyl ist.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 9 und 10, worin X<sup>-</sup> ausgewählt ist aus der Grup-  
pe bestehend aus BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, B(perfluorphenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>, B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,

20 Al(OR<sup>F</sup>)<sub>4</sub> wobei R<sup>F</sup> für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder  
perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste steht.

12. Verfahren nach Anspruch 9 bis 11, wobei L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> unabhängig voneinander  
ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>Me, P(OMe)<sub>3</sub>

25 und MeO<sub>2</sub>C-(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)-CO<sub>2</sub>Me.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 11, wobei L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> zusammen ausge-  
wählt sind aus der Gruppe bestehend aus Acrylnitril und 5-  
Cyanopentensäureester.

30 14. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, wobei L<sup>2</sup> und R zusammen -CH<sub>2</sub>-  
CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me darstellen.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12 oder 14, wobei L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> und R zusammen  
35 MeO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH)-(CH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>Me darstellen.

16. Verfahren nach Anspruch 9, wobei man die Addition gemäß Schritt a) oder die  
Hydrierung oder beides durchführt in Gegenwart einer bezüglich der Reakti-  
onsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator  
40 ,ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

[Cp<sup>\*</sup>Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp<sup>\*</sup>Rh(P(OMe)<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>Me)(Me)]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp<sup>\*</sup>Rh(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me)(P(OMe)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 5 [Cp<sup>\*</sup>Rh(MeO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH-)-(CH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>Me)]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp<sup>\*</sup>Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp<sup>\*</sup>Rh(P(OMe)<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>Me)(Me)]<sup>+</sup> B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp<sup>\*</sup>Rh(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me)(P(OMe)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp<sup>\*</sup>Rh(MeO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH-)-(CH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>Me)]<sup>+</sup> B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 10 [Cp<sup>\*</sup>Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> B(perfluorophenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp<sup>\*</sup>Rh(P(OMe)<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>Me)(Me)]<sup>+</sup> B(perfluorophenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp<sup>\*</sup>Rh(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me)(P(OMe)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> B(perfluorophenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup> [Cp<sup>\*</sup>Rh(MeO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH-)-(CH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>Me)]<sup>+</sup> B(perfluorophenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>  
 15 [Cp<sup>\*</sup>Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> Al(OR<sup>F</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp<sup>\*</sup>Rh(P(OMe)<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>Me)(Me)]<sup>+</sup> Al(OR<sup>F</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp<sup>\*</sup>Rh(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me)(P(OMe)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> Al(OR<sup>F</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup> und  
 [Cp<sup>\*</sup>Rh(MeO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH-)-(CH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>Me)]<sup>+</sup> Al(OR<sup>F</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup>,

wobei R<sup>F</sup> für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste steht.

20

17. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 16, wobei man die Hydrierung bei einem Wasserstoff-Partialdruck im Bereich von 10 bis 20000 kPa durchführt.

25

18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 17, wobei man die Hydrierung bei einer durchschnittlichen mittleren Verweilzeit der monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, im Bereich von 0,1 bis 100 Stunden beträgt.

30

19. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 18, wobei man die in der Addition gemäß Schritt a) erhaltene Mischung ohne Abtrennung der als Katalysator eingesetzten, Rhodium enthaltenden Verbindung einer Hydrierung gemäß den Ansprüchen 1 bis 18 zuführt.

35

20. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 19, wobei man die Destillation gemäß Schritt b) bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 200°C durchführt.

**23**

21. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 20, wobei man die Destillation gemäß Schritt b) bei einer durchschnittlichen mittleren Verweilzeit im Bereich von 1 bis 45 Minuten durchführt.
- 5 22. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 21, wobei man die Destillation gemäß Schritt b) bei einem Druck im Bereich von 0,5 bis 500 mbar durchführt.
- 10 23. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 22, wobei man eine Membran enthaltend im wesentlichen ein oder mehrere organische oder anorganische Materialien.
- 15 24. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 23, wobei die mittlere durchschnittliche Porengröße der Membran im Bereich von 0,9 bis 50 nm im Falle von anorganischen Membranen beträgt.
- 20 25. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 23, wobei die mittlere durchschnittliche Trenngrenze der Membran im Bereich von 500 bis 100000 Dalton im Falle von organischen Membranen beträgt.
- 25 26. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 25, wobei das Verhältnis des Drucks auf der Retentatseite der Membran zu dem Druck auf der Permeatseite der Membran im Bereich von 2 bis 100 liegt.
27. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 26, wobei man auf der Retentatseite der Membran einen Druck im Bereich von 0,1 bis 10 MPa anwendet.
28. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 27, wobei man auf der Permeatseite der Membran einen Druck im Bereich von 1 bis 1000 kPa anwendet.
- 30 29. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 28, wobei man die Membrantrennung bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 150°C durchführt.
- 30 30. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 29, wobei man die in Schritt b) als b1) erhaltene Komponente hydriert unter Erhalt einer gesättigten Verbindung.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/006297

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/347 C07C69/593 C07C67/56 C07C67/303 C07C51/353

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 638 084 A (SINGLETON DAVID M) 20 January 1987 (1987-01-20) cited in the application column 1, line 26 - line 32 example 1 -----	1
A	EP 0 475 386 A (UNIV NORTH CAROLINA) 18 March 1992 (1992-03-18) cited in the application the whole document -----	1
A	WO 96/34687 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 7 November 1996 (1996-11-07) the whole document -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

22 September 2004

Date of mailing of the International search report

12/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006297

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4638084	A	20-01-1987	NONE		
EP 0475386	A	18-03-1992	US 5099061 A	24-03-1992	
			CA 2051148 A1	12-03-1992	
			DE 69111946 D1	14-09-1995	
			DE 69111946 T2	22-02-1996	
			EP 0475386 A2	18-03-1992	
			ES 2077753 T3	01-12-1995	
			JP 3091538 B2	25-09-2000	
			JP 6025087 A	01-02-1994	
			KR 210215 B1	15-07-1999	
			KR 218216 B1	15-03-2000	
			US 5099048 A	24-03-1992	
WO 9634687	A	07-11-1996	US 5681473 A	28-10-1997	
			AT 195439 T	15-09-2000	
			BR 9508170 A	02-09-1997	
			CA 2193831 A1	07-11-1996	
			DE 69518426 D1	21-09-2000	
			DE 69518426 T2	08-03-2001	
			DK 781166 T3	04-12-2000	
			EP 0781166 A1	02-07-1997	
			ES 2150574 T3	01-12-2000	
			IL 113999 A	17-08-1999	
			JP 3009229 B2	14-02-2000	
			JP 10503425 T	31-03-1998	
			PL 318157 A1	12-05-1997	
			WO 9634687 A1	07-11-1996	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006297

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>					
IPK 7 C07C67/347 C07C69/593 C07C67/56 C07C67/303 C07C51/353					
<p>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK</p>					
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>					
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07C					
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen					
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) <b>EP0-Internal</b>					
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>					
Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 638 084 A (SINGLETON DAVID M) 20. Januar 1987 (1987-01-20) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 26 – Zeile 32 Beispiel 1				1
A	EP 0 475 386 A (UNIV NORTH CAROLINA) 18. März 1992 (1992-03-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument				1
A	WO 96/34687 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 7. November 1996 (1996-11-07) das ganze Dokument				1
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie			
<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist					
*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist					
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche			Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts		
22. September 2004			12/10/2004		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde			Bevollmächtigter Bediensteter		
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Kardinal, S		

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006297

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4638084	A	20-01-1987	KEINE		
EP 0475386	A	18-03-1992	US 5099061 A	24-03-1992	
			CA 2051148 A1	12-03-1992	
			DE 69111946 D1	14-09-1995	
			DE 69111946 T2	22-02-1996	
			EP 0475386 A2	18-03-1992	
			ES 2077753 T3	01-12-1995	
			JP 3091538 B2	25-09-2000	
			JP 6025087 A	01-02-1994	
			KR 210215 B1	15-07-1999	
			KR 218216 B1	15-03-2000	
			US 5099048 A	24-03-1992	
WO 9634687	A	07-11-1996	US 5681473 A	28-10-1997	
			AT 195439 T	15-09-2000	
			BR 9508170 A	02-09-1997	
			CA 2193831 A1	07-11-1996	
			DE 69518426 D1	21-09-2000	
			DE 69518426 T2	08-03-2001	
			DK 781166 T3	04-12-2000	
			EP 0781166 A1	02-07-1997	
			ES 2150574 T3	01-12-2000	
			IL 113999 A	17-08-1999	
			JP 3009229 B2	14-02-2000	
			JP 10503425 T	31-03-1998	
			PL 318157 A1	12-05-1997	
			WO 9634687 A1	07-11-1996	